

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-142457

(43)公開日 平成 6 年(1994) 5 月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/36	1 0 4 A	9042-4D		
	Z A B	9042-4D		
53/04	Z A B F			
53/34	Z A B			
	1 2 9 B			

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-294241

(22)出願日 平成 4 年(1992)11月 2 日

(71)出願人 390037903

コーニング インコーポレイテッド  
CORNING INCORPORATE  
D  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 コーニ  
ング (番地なし)

(72)発明者 ジョン ボール デイ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14814  
ビッグ フラッツ デヴンポート ロー  
ド 142

(74)代理人 弁理士 柳田 征史 (外 1 名)

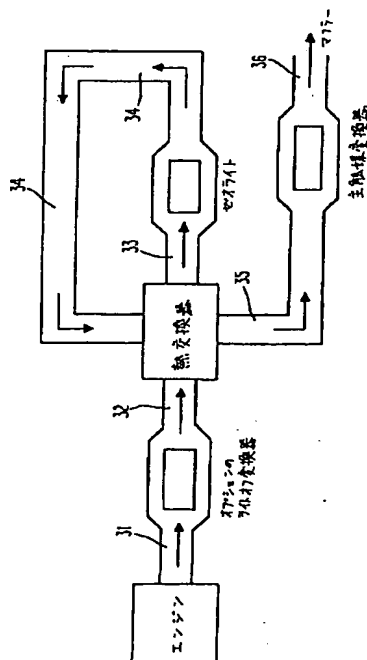
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低炭化水素排出量エンジン排気装置

(57)【要約】

【目的】 エンジン始動時点から触媒変換装置が活性化温度に到達するまでの間、一時的に排気ガス中の炭化水素を保持する分子篩手段を設けてエンジン始動時に排出される炭化水素量を低減させる。

【構成】 エンジンから排出された高温排気ガスは流路 3 1 および 3 2 を経て熱交換器に流入し、当該交換器で冷却される。冷却された排気ガスは流路 3 3 を通って分子篩手段 (ゼオライト) に流入する。当該ゼオライトにおいて炭化水素が吸着除去された前記排気ガスは流路 3 4 を通って再度熱交換器に流入し、加熱される。高温排気ガスは主触媒変換手段 (主変換器) によって無害物質へ触媒変換され、流路 3 6 を経て大気中に放出される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素を含有するエンジン排気ガス中の炭化水素を水と二酸化炭素に略変換するエンジン排気装置において、

内部を通過する前記エンジン排気ガス中の炭化水素を吸着し、また脱着温度に到達すると前記吸着されていた炭化水素を脱着させる分子篩手段と、

前記分子篩手段の下流側に配設されており、内部を通過する前記エンジン排気ガス中の炭化水素を水および二酸化炭素へ略変換し、またライトオフ温度を有する主触媒変換手段と、

前記分子篩手段への流入前に前記エンジン排気ガスを冷却し、また前記変換手段への流入前に前記排気ガスを再度加熱する熱交換手段とを備えていることを特徴とするエンジン排気装置。

【請求項2】前記熱交換手段は、低温流入口と高温流入口を備えた向流型熱交換器であることを特徴とする請求項1記載のエンジン排気装置。

【請求項3】前記分子篩手段はゼオライトであることを特徴とする請求項1記載のエンジン排気装置。

【請求項4】前記分子篩手段は高シリカゼオライトであることを特徴とする請求項1記載のエンジン排気装置。

【請求項5】前記高シリカゼオライトは、シリカライト(silicalite)、ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12、ハイパーY(Hyper Y)、超安定化Y(ultrastabilized Y)、ベータ(Beta)、モルデン沸石、エリオナイトから成るグループから選択することを特徴とする請求項4記載のエンジン排気装置。

【請求項6】前記セラミック支持体はハニカム構造であることを特徴とする請求項1記載のエンジン排気装置。

【請求項7】前記ハニカム構造体は、ゼオライト被膜が形成された分子篩手段またはゼオライトを埋設した分子篩手段で構成されていることを特徴とする請求項6記載のエンジン排気装置。

【請求項8】前記ハニカム構造体はセラミック支持体で構成されており、当該支持体の表面にはゼオライトが結晶化されていることを特徴とする請求項6記載のエンジン排気装置。

【請求項9】前記主触媒変換手段ではさらに一酸化炭素とNO<sub>x</sub>を無害副生物に変換することを特徴とする請求項1記載のエンジン排気装置。

## 【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は炭化水素排出量が減少するように設計したエンジン排気装置に関するものである。特に、排気流中の汚染ガス量が極めて多いエンジン始動時の汚染問題の解決に関するものである。

【従来の技術】炭化水素ガス、ガソリン、ディーゼル燃料等を使用する内燃装置から排出される排気ガスによ

て深刻な大気汚染が発生している。これら排気ガスの汚染物質には炭化水素と酸素含有化合物が含まれており、さらに酸素含有化合物には窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)や一酸化炭素(CO)が含まれている。自動車エンジン装置のガス排出量の削減には自動車産業界としても長年取り組んでおり、1975年には触媒変換装置を備えた第1号の自動車が登場している。通常、触媒変換装置には、炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を無害な副生物である水、二酸化炭素および還元窒素種(reduced nitrogen species)へと変換する貴金属触媒が使用されている。触媒変換装置に使用されている触媒は、一般に、周囲温度では機能せず、300℃から400℃の範囲の高温まで加熱しなければ活性化しない場合が多い。触媒の温度を上昇させるには触媒をエンジンからの高温排気ガスに接触させるのが一般的である。高温ガスに連続して接触させたり、触媒での発熱性酸化反応によって触媒は高温状態に保たれる。触媒変換装置が一酸化炭素、炭化水素あるいはNO<sub>x</sub>の50%を変換することができる温度を変換装置の「ライトオフ(light-off)温度」と称している。従来の商業用エンジンの場合には排気ガス中に含まれる一酸化炭素および炭化水素の量は運転中よりも始動時の方が高くなっている。米国特許3,896,616に開示されているように、通常運転時でのCO量が約0.5-3容量%であるのに対し始動時は約3-10容量%にもなり、また運転時の炭化水素量が約100-750ppmであるのに対し始動時は約750-2,000ppmにもなる。本願の発明者らの実験では、特に始動時の排出レベルにおいて上記報告値よりもはるかに高い数値が検出された。このように、内燃エンジンの全排出量の多くの部分は始動時における最初の数分間に発生しているのである。残念ながら、触媒変換装置が最も必要とされるこの始動時には活性化温度まで十分に加熱されておらず機能が不十分なのである。

【発明が解決しようとする課題】米国特許U. S. 3,896,616にも示されているようにエンジン始動時の汚染問題を解決するため様々な方法が提案されている。例えば、エンジンを始動する前に触媒変換装置を電氣的に加熱する方法がある。しかしながら、この方法では費用がかさみ、また空気汚染を防止してエンジンを始動するまでの時間がかかりすぎるといった問題があった。あるいは、エンジンを始動時の汚染物質の排出量を最小限にするためにできるだけエンジンの近傍に触媒変換装置を配設する方法が提案されている。確かに、エンジンに近接して触媒を配設すると、排気ガスとの接触により触媒の加熱温度が上昇するため短時間に作動レベルまで触媒を加熱することができる。しかしながら、車両内の空間には制限があるため、触媒変換装置内の触媒を全てエンジンの近傍に配設するのは困難である。さらに、米国特許U. S. 3,896,616では、エンジン近傍、例えば排気用マニホールドの近傍に、好ましく

は交換容器内に納められた状態で触媒を配設しており、当該触媒を始めに使用し、次にインライン触媒を用いてエンジン排気ガス清浄の向上を図っている。エンジン近傍に配設された初期触媒は、インライン触媒よりも極めて短時間のうちに有効作動温度まで加熱されることになっている。しかしながら、低温状態のエンジンを始動する場合、初期触媒が有効温度に達するまでの間に依然多量の汚染物質が大気中に放出されるといった問題があり、また、触媒がエンジン近傍に配設されているため過熱により触媒効率が低下するという問題もある。空気汚染に関する一般大衆の関心が高まるにつれ、政府による排出規制も一層厳しくなっている。従って、このようなエンジン始動時における大気中への汚染物質の排出量を運転中に低減することが可能なエンジン排気装置が要望されている。本発明は上記従来技術の問題点を鑑みなされたものであり、本発明の目的は、運転中であっても上記エンジン始動期間中に大気中に排出する炭化水素の量を大幅に減少することが可能なエンジン排気装置を提供することにある。

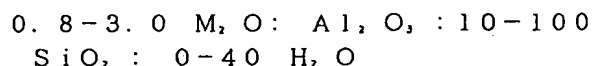
【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、炭化水素を含有するエンジン排気流中の炭化水素を水および二酸化炭素に略変換する本発明のエンジン排気装置は、前記エンジン排気流が通過する際に当該排気流から炭化水素を吸着することができると共に脱着温度に達すると吸着されていた前記炭化水素を脱着させる分子篩手段と、前記分子篩手段の下流方向に配設されており、前記エンジン排気流が通過する際に当該排気流中の炭化水素を水および二酸化炭素に略変換し、またライトオフ温度を有している主触媒交換手段と、前記分子篩手段への流入前に前記エンジン排気流を冷却し、また前記交換手段への流入前に前記排気流を再加熱する熱交換手段とを備えていることを特徴とする。

【作用及び効果】本発明のエンジン排出装置は上記のような構成を有しており、始動時にエンジンから排出された排気ガスは熱交換手段を経て分子篩手段に流入し、当該分子篩手段を通過する際に前記排気ガス中の炭化水素が吸着される。エンジン始動後、脱着温度まで加熱されると前記分子篩手段に吸着されていた炭化水素は脱着を開始する。脱着した炭化水素を含む排気ガス流は熱交換手段を再度通過して下流側に配設されている主触媒交換手段に流入し、当該手段において無害副生物に変換される。前記熱交換手段は、エンジンから流入してきた高温排気ガスをいったん冷却して前記分子篩手段に流入させることにより前記分子篩手段が脱着温度まで加熱するのを遅らせる。また、当該熱交換手段は、前記分子篩手段から流出し、前記主触媒交換手段へ向かう前記排気ガスを前記主交換手段への流入前に再度加熱することにより触媒交換手段内の触媒の温度を活性温度（すなわちライトオフ温度）まで上昇させる。本発明ではこのように触媒交換手段が活性化温度に到達するまでの間、分子篩手

段で排気ガス中の炭化水素を保持する構造となっているため従来のように触媒手段をエンジン近傍に配設したり、あるいは触媒に加熱手段を設ける必要がなくなるため、始動時の汚染物質排出量が少なく、エンジンの設計上制約の少ない、低コストの排気装置を提供することができる。また、熱交換手段を分子篩手段と触媒交換手段との間に介在させているため、従来のようにエンジン近傍に触媒交換手段を配設していた構造に比べ過熱による触媒効率の低下を防止しながらも触媒を活性化温度まで加熱することが可能となる。

【実施例】以下図面を参照しながら、本発明に係るエンジン排気装置の好適実施例を詳述する。本発明のエンジン排気装置では、炭化水素を選択的に吸着および脱着することができる分子篩手段を用いている。当該分子篩手段の内部には、原子レベルで分子を吸着するチャンネルが形成されている。本発明では、水よりもむしろ炭化水素に優先的に吸着する分子篩を前記篩分子手段として利用するのが好ましい。前記分子篩手段としては、高シリカゼオライトが好ましい。前記結晶ゼオライトは水和珪酸アルミニウムであり、その組成は、酸素原子で共有結合した $AlO_x$ と $SiO_y$ テトラハイドラによる理論上無限な三次元ネットワークを組成ベースにしている。材料としては、例えば米国特許4,297,328に開示されている $SiO_2/Al_2O_3$ のモル比が約10以上、好ましくは約70-200の範囲内にあるゼオライトが好ましい。高シリカゼオライトを代表するものとしてはシリカライト(silicalite)、ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12、ハイパーY(Hyper Y)、超安定化Y(ultrastabilized Y)、ベータ、モルデン沸石およびエリオナイト(erionite)が挙げられる。さらには、米国特許4,297,328において実施例として作製されている高シリカゼオライトも材料に適している。「シリカライト(silicalite)」は疎水性/親有機性特性を備えた新規な結晶シリカ組成物であり、このような特性を有しているため水よりもむしろ有機材料を選択的に吸着する。シリカライトについては米国特許4,061,724にさらに詳細に開示されている。参考のため本願明細書内で当該発明について言及する。ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12は結晶ゼオライトであり、米国特許3,702,886、英国明細書No.1,334,243(1973年10月17日発行)、米国特許3,709,979、米国特許3,832,449の各明細書に開示されている。これらの特許の開示内容および文献を本願明細書で言及する。超安定化YはゼオライトYの一形態であり、上述の吸着剤が有している親有機性特性を備えるよう処理を施したものである。ワシントンD.C.アメリカ化学協会「化学の発達」No.101,266-278頁(1971年)「超安定化フォージャサイトの結晶構造」に超安定化Yに関する説明がある。さらには、米国特許

4, 257, 885にも本願発明に適した高シリカゼオライト組成物が開示されている。当該特許を参照のため本願明細書で言及する。これらゼオライトの化学組成をモル比で表すと、次のようになる。



また、本願明細書で説明している特性を備える上記以外のゼオライトも本発明の主旨を逸脱しない範囲で使用している。好適な分子篩手段、すなわちゼオライトの使用形態は多数ある。例えば、ゼオライトを直接粉末あるいはマイクロベレット状に結晶化したり、あるいは予備成形したゼオライト多孔質セラミックベレットまたはビードの中に埋入したり、あるいは当該ベレットまたはビードにゼオライトの被膜を形成することも可能である。しかしながら、ベレット状のゼオライトは流動性を損なうため、多孔質支持体に成形したり、あるいは多孔質支持体と組み合わせて用いるのが好ましく、例えば、ゼオライトを多孔質構造体状に押出し成形したり、あるいはセラミック支持体内にゼオライトを埋入したり、またはセラミック支持体の表面にゼオライト被膜を形成したり、さらにはセラミック支持体表面にゼオライト結晶を生成したりする方法がある。米国特許U. S. 3, 730, 910には支持体表面にゼオライトを形成する方法が開示されており、参照のため本願明細書において言及する。この形成方法によれば、シリコン酸化物、アルミニウム酸化物およびこれらの混合物から選択した無機酸化成分から成る支持体に、珪酸塩溶液あるいはゼオライト種スラリーを含むアルミン酸塩溶液から選択した溶液を塗布する。前記溶液成分と前記支持体無機酸化成分の濃度比はゼオライトを生成する割合とする。こうして生成された混合物を加熱すると支持体表面にゼオライト被膜が形成される。さらに、米国特許4, 381, 255ではゼオライトパウダー、メタカオリンクレイ、近理論量の苛性溶液らを同量づつ含有した混合物を押出成形して結合剤を用いずにゼオライト押出品を生成する方法が開示されており、当該特許も参照のため本願明細書において言及する。この押出品に含まれているクレイは結晶化し、ゼオライトには欠くことのできない凝集性粒子を形成する。米国特許4, 631, 267ではゼオライト用一体形支持部材構造物の製造方法が開示されており、当該特許を参照のため本願明細書で言及する。この製造方法は、

(a) 略均質なボディの中に(i)ゼオライトと、(ii)アルミナ先駆物質、シリカ先駆物質、チタニア先駆物質、ジルコニア先駆物質およびこれらの混合物から選択したものであり、結晶サイズが200オングストローム以下であるゼオライト用恒久結合剤先駆物質と、(iii)一時結合剤とを混合する工程と、

(b) 前記ボディを500から1000°Cの範囲の温度まで加熱する工程とから構成されている。

前記工程(a)における混合ボディはハニカム上に形成するのが好ましい。また、前記恒久結合剤先駆物質としては、シリコンレジン、水和アルミナ、アルミニウム、クロロヒドレート(chlorohydrate)または加水分解したイソプロポキシド(isopropoxide)アルミニウムの懸濁液が好ましく、前記一時結合剤としてはメチルセルロースが好ましい。セラミック基材(ceramic matrix)にゼオライトを埋入したハニカムの製造方法は米国特許4, 657, 880に開示されており、当該特許は参照のため本願明細書で言及する。この製造方法では、高強度セラミック材から成る略連続した第1焼結相と、前記セラミック相内にゼオライトを埋設した第2連続相を備えたゼオライト用一体形支持部材を製造している。前記ゼオライト相は、まずゼオライトと結合剤を混合し、次にこの混合物を最大250°Cまで加熱して乾燥もしくは硬化させ、乾燥または硬化した素材(mass)を径中央値が50-250ミクロンの粗粒子に加工して生成する。一方、前記一体形支持部材は、前記粗粒子15-50重量部とセラミック支持材原料50-85重量部を混合し、次にこの混合物をハニカム状に成形し、さらに前記ハニカム状混合物を一定の温度まで加熱し、セラミックが焼結するまで十分加熱を続ける。結合剤としては、シリコンレジン、重合フルフリルアルコール、アクリル樹脂、メチルセルロース、ポリビニルアルコールなどが好ましい。また、セラミック材料としては、堇青石、ムライト、クレイ、タルク、チタニア、ジルコニア、ジルコニアースピネル、アルミナ、シリカ、リチウムアルミノシリケート、アルミナ-ジルコニア複合材などが好ましい。米国特許4, 637, 995では、内部にゼオライトを分散させたセラミック基材で構成された一体形ゼオライト支持部材の製造方法が開示されており、当該特許も参照のため本願明細書において言及する。この製造方法での略均質なボディは、(i)200メッシュ以上の微細な粒子状であり、堇青石、ムライト、アルファアルミナ、リチウムアルミノシリケートおよびこれらの混合物から選択したセラミック基材原料と、(ii)結晶サイズが0.2ミクロン程度であり、少なくとも40m<sup>2</sup>/gの表面積を有するゼオライトの添加物で組成されている。この混合ボディをハニカム構造のような所望の形状に成形し、加熱処理してセラミック基材原料を焼結する。米国特許4, 800, 187には一体形セラミック支持体の表面に強結合ゼオライトを結晶化する方法が開示されており、当該特許を参照のため本願明細書で言及する。この結晶化方法によれば、活性シリカが存在する中、苛性アルカリ槽でハニカム構造のセラミック支持体を処理し、シリカをゼオライト状に結晶化する。本発明の第1の実施例では、45-75重量%のシリカと、8-45重量%のアルミナと、7-20重量%のマグネシアで略組成された酸化組成物を含む一体形セラミック支持体を、酸化ナトリウムあるいは水酸化物、アルミナ、

さらに任意に活性シリカを含む水溶液を用いて一定の温度で十分な時間熱水処理し、支持体表面に所望のゼオライト結晶を生成させる。本発明の第2の実施例では、一体形セラミック支持体に活性シリカ層を塗布し処理後の支持体重量の1-45%が塗布形成層となるようにし、さらに酸化ナトリウムあるいは水酸化物とアルミナから成る水溶液を用いて熱水処理することにより、前記活性シリカは結晶化して所望のゼオライトとなり、支持体表面にゼオライト結晶が生成される。本発明の第3の実施例では、多孔質セラミック材で組成されており、ボディ-  
10ーの全重量に対して1-40重量%の重量比で活性シリカを含んだ一体形焼結ボディ-を、酸化ナトリウムまたは水酸化物、さらに任意にアルミナを含む水溶液を用いて熱水処理し、ボディ-表面に所望のゼオライトを結晶化させる。分子篩手段内でのゼオライトの含有形状はどのような形状でもよく、1-95重量%ゼオライトを当該手段が含まんでいけばよい。前記変換装置には、通常の自動車用エンジン装置の始動時に交換されずに排出される炭化水素を十分に吸着できる量のゼオライトまたはその他の分子篩が含まれているのが好ましい。エンジンは  
20大きさ、効率の点でばらつきがあるため、前記未変換炭化水素の量は、最低3.0グラムから最大9.0-10.0グラム以上までの範囲でばらつきがある。このため前記分子篩手段は最低約6グラムの炭化水素を吸着可能であることが望ましい。本発明では、分子篩単位グラムあたり約0.03グラムの炭化水素を吸着できる分子篩が用いられている。このため、一般のエンジン装置の場合、例えば分子篩手段内には少なくとも約200グラムの篩を含んでいる必要がある。以下に説明する本発明に係るエンジン排気装置およびエンジン排気手段においては、分子篩手段はゼオライトで構成されている。しかしながら、本発明の発明の説明でゼオライトに言及しているのは発明の範囲を制限のためではない。触媒変換装置が有効動作温度に到達するまでのエンジン始動期間中に発生し、大気中に排出されていた炭化水素排気ガスをほとんど全てが本発明で使用されている分子篩手段によって吸着および「収容」される。前記ゼオライトは周囲温度でも炭化水素以外の二酸化炭素や空気成分など複数の種を自然に吸着してしまう。このため、ゼオライト孔がこれらの種で充填されてしまうと炭化水素を吸着することができなくなる。しかしながら、エンジンを始動すると、たとえ低温であってもゼオライト孔は空乏であるため発生した炭化水素の吸着が開始される。また、ゼオライト内を排気ガスが透過するだけで、エンジンのアイドリング中であれば吸着されてしまう他のガス種の一部は排出されてしまい、その結果、ゼオライトと優先的に吸着する炭化水素が吸着される。ゼオライトの温度が70℃に近づくと、すなわち高温排気流と接触して加熱されると、他の種は急速に脱着し始めるため炭化水素の吸着量はさらに増大する。ゼオライトの温度が約250℃

に近づくと、炭化水素はゼオライトから脱着しはじめ、温度が約350℃に近づくと脱着はほとんど完了する。本発明に係るエンジン装置および方法に使用する触媒は、少なくとも炭化水素を水と二酸化炭素に変換することが可能な触媒であり、周知のものである。例えば、プラチナとパラジウムを混合した貴金属触媒など自動車用触媒変換器に広く利用されているものである。これらの触媒は、炭化水素を酸化させるだけでなく、エンジン排気ガス中の一酸化炭素を二酸化炭素に変換することも可能である。上記以外にNOxをも無害な副生物に変換する三方向変換器が広く使用されている。三方向変換器は、通常、プラチナおよび/またはパラジウムなどの貴金属触媒とロジウムで構成されている。本願明細書で説明している触媒変換器は、上述のような触媒と、セラミックハニカム構造体などのセラミック支持部材で構成されている。例えば、触媒は支持部材の表面に配設されていたり、あるいは周知な方法でセラミック支持部材の内部に埋設または分散されている。触媒についてはゼオライト分子篩手段との関連で説明する。本発明において  
30は、触媒変換器の「ライトオフ(light-off)温度」は炭化水素の変換率が50%となる温度である。自動車用触媒変換器で通常使用されている触媒のライトオフ温度は約300-400℃の範囲である。触媒のライトオフ温度以下の温度では炭化水素はゼオライトから脱着し始めるため触媒に対して直列になるようゼオライトを単純に排気装置内に配設することはできない。触媒が活性化するまで吸着した炭化水素の殆どを保持し、その後、交換のために触媒へ前記炭化水素を放出できるようゼオライトに配慮してエンジン排気装置を設計する必要がある。上述したように、エンジン始動後、触媒の温度をできるだけ早く有効温度、すなわちライトオフ温度まで上昇させる必要がある。ゼオライトと触媒の温度は、エンジンから排出される高温排気ガスに接触することにより上昇する。本発明のエンジン排気装置にはゼオライト熱交換器が使用されており、部品それぞれが固有の機能を容易に実行できるよう触媒変換器は設計されている。前記ゼオライトの吸着/脱着を、本発明の実施に有効であるペンタシルタイプゼオライトを用いてエンジン動力計試験で実施した。本発明で使用している分子篩の代表的なものとしては、先述した米国特許4,800,187に開示されている方法を用い現場でセルコア(CELCO R)董青石の表面に結晶化させたペンタシルタイプのゼオライトがある。ゼオライトを含有するハニカム内部に一般の自動車エンジン排気ガスを送り込み、ゼオライトへ流入する際、およびゼオライトから流出する際の排気ガス中の炭化水素含有量を測定した。この結果、エンジン始動から20秒経過するまでの間にエンジンマニホールドから排出された炭化水素の量は最大約45,000ppm(約4.5%)に達しており、エンジン始動から  
40120秒経過後およびエンジン安定状態での炭化水素排

出量は約1,500ppm(約0.15%)に達していることが確認された。ゼオライト含有ハニカムからの炭化水素分離速度が一時的に増加していることから分かるように排気ガスとの接触によりゼオライトの温度が上昇するにつれ、炭化水素はゼオライトから脱着し始める。動力計試験の方法およびその結果を図2aおよび図2bにそれぞれ示す。図2aには、エンジン排気ガス中の炭化水素含有物を測定するガスプローブが概略的に示されている。プローブ1はゼオライトと接触する直前のエンジン排気ガスを採取するよう配設されており、一方

10 プローブ2はゼオライト含有ハニカムを通過した排気ガスを採取するよう配設されている。図2bは、ゼオライト含有ハニカム通過直前の排気ガス中の炭化水素含有量(プローブ1にて測定)およびハニカムを通過したばかりの排気ガス中の炭化水素含有量(プローブ2にて測定)とエンジン始動時からの経過時間との関係を表したグラフである。図からもわかるように、エンジン始動から20秒経過するまでの間、ゼオライト通過前の排気ガス中の炭化水素含有量は常に高い値を示しており、エン

20 ジン排気ガス中の炭化水素がゼオライトによって吸着除去されたことが分かる。しかしながら、20秒経過後はゼオライトの温度が脱着温度まで上昇し、吸着されていた炭化水素がゼオライトから脱着し、この脱着した炭化水素をも排気ガスが運んでしまうためゼオライト含有ハニカム内の排気ガスの炭化水素含有量はハニカム流入前の時より若干高くなっている。約120秒を経過後は、吸着されていた炭化水素は略完全に脱着してしまい、ハニカム流出後と流入前での排気ガス中の炭化水素含有量はほとんど同じになる。また、すでに述べたように、一般の自動車エンジンから排出される炭化水素の量はエン

30 ジン始動時直後に極めて高くなるということも図2bから判る。図2bの実験例では炭化水素の排出は最初の20秒間にピークに達している。また周知のことではあるが、吸着された炭化水素の一部は、脱着過程において炭素に分解されたり、あるいは分解及び酸化されて一酸化炭素および/または二酸化炭素となる。従って、脱着段階にゼオライトから流出してきた炭化水素を検出すると始めに吸着された炭化水素の10-15%以下の割合であった。本発明では、排気ガス流路に熱交換器を配設してゼオライト内への流入前に高温エンジン排気ガスを冷

40 却してゼオライトが脱着温度なるのを遅らせている、またゼオライト通過後のエンジン排気ガスは主変換器に搬送される前に再度加熱されるため主変換器内の触媒は急速にライトオフ温度まで加熱される。図1にはエンジン近傍に配設されたオプションのライトオフ変換器が図示されている。エンジン始動期間中は、エンジンから排出された高温排気ガスは通常は不図示の排気マニホールド内を通過した後に流路31を経てオプションライトオフ変換器に流入する。ライトオフ変換器内の流路32を流出した排気ガスは熱交換器内を通過中に流入路34を加

熱するため冷却されてしまう。交換器での熱伝達については後で詳述する。こうして冷却されたエンジン排気ガスは流路33を介して熱交換器からゼオライトへと流入し、ゼオライトで排気ガス中の炭化水素は吸着される。ゼオライトから流路34へ流出した排気ガスは途中外部に熱を奪われるため一層冷却された状態で再度熱交換器に流入する。こうして流入した低温排気ガスは高温エンジン排気路32から熱を受け取る。流路34から熱交換器に流入した排気ガスは暖められた状態で流路35に流出し、主変換器へと向かう。再加熱された排気ガスが主変換器に流入するため変換器の内部温度はライトオフ温度へと上昇し始める。主変換器から流出した排気ガスは流路36を

40 通ってマフラーへと流出し、装置から大気中へと放出される。本願では、少なくとも変換器が有効作動温度に到達したと考えられる時点を変換器がライトオフ温度に到達した時点であると称している。しかしながらこの場合の作動温度範囲は任意に策定されたものであることに注意しなくてはならない。つまり、変換器がライトオフ温度に到達する以前であっても炭化水素の変換を行うことはできるのである。従って、変換器がライトオフ温度に到達する前に炭化水素がゼオライトから脱着し、主変換器へと流出するよう装置の設計を変更することも可能である。本発明の装置をこのように変更しても、先述の実施態様の構成とほとんど同じように機能し、同等の効果が得られるため、構成上は均等であると

50 考えられる。この実施例における熱交換器は、ゼオライトおよび流路33、34が低温状態であっても始動期間中に最も効率良く動作するものである。このような熱交換器としては、流路34と32がそれぞれ反対側から熱交換器内に流入し反対方向へ流出するような向流型の交換器が好ましい。このような構成であるため、始めは高温であった流路32のガスもゼオライトに流入する前に冷却され、この結果ゼオライトの温度上昇速度は低下し、さらにゼオライトの吸着能力の停止および脱着開始時期も遅延することになる。特に、効率の良い向流型熱交換器を使用しているため、主変換器がライトオフ温度になるまで脱着を遅らせることが可能である。エンジンを連続運転していると、流路32と流路34の温度差が徐々に狭まり、その結果流路33内部の排気ガスの温度も徐々に上昇する。このためゼオライトの温度上昇速度は脱着温度方向に加速される。しかしながら、脱着温度に到達する頃には、すでに主変換器がライトオフ温度に到達している。ゼオライトから脱着した炭化水素は流路34、35を

50 通って主変換器までエンジン排気ガスによって搬送され、主変換器において毒性の少ないガスへと触媒処理された後に流路36を経て大気中に排出される。前記熱交換器(図1参照)は、米国特許3,940,301に開示されているようなハニカム構造の直交循環型(cross-flow type)であってもよい。しかしながら、従来の排気管およびその接続をそのまま利用する場合は、

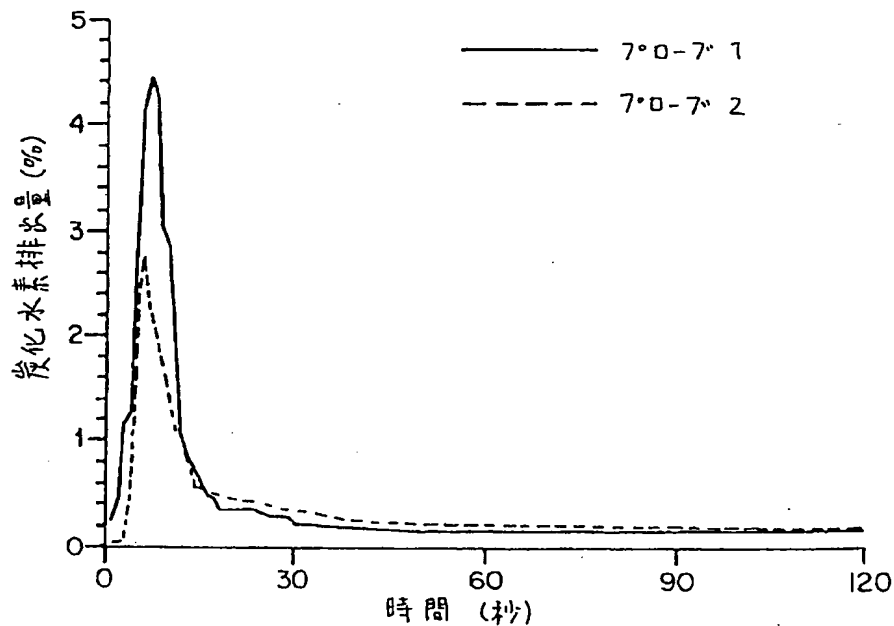
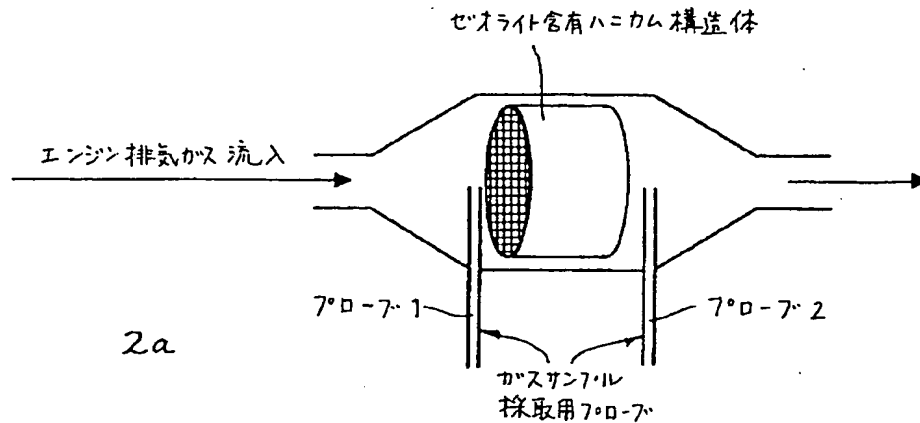
米国特許4,306,611に開示されているようなハニカム構造のロータリー型変換器を用いてもよいし、あるいは米国特許4,041,591および4,041,592に開示されているようなハニカム構造の固定並行循環型(stationary parallel flow type)の変換器であってもよい。さらに、必要であれば、米国特許4,089,088に開示されているような変換用触媒を熱交換器内に配設し、主変換器として使用することもできる。\*

\*【図面の簡単な説明】

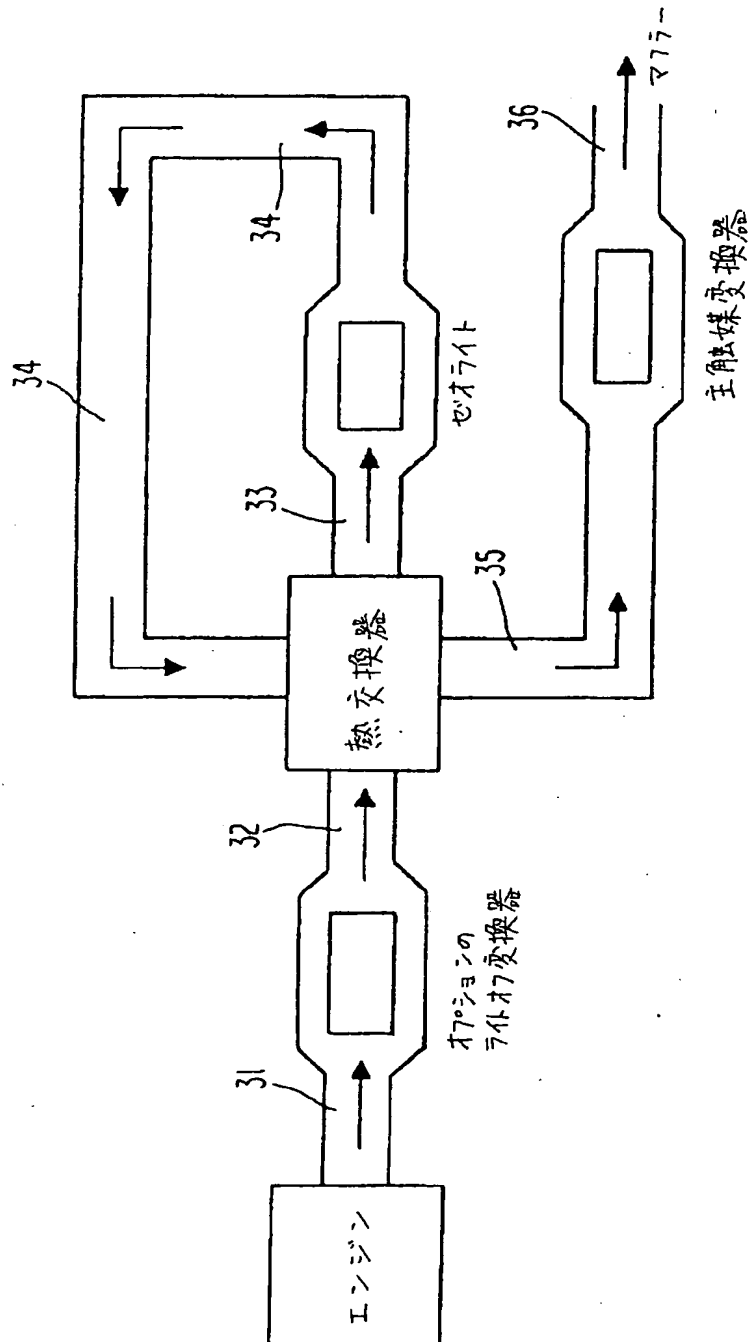
【図1】熱交換装置を備えた本発明に係るエンジン排気装置の概略図

【図2】図2aは本発明に係るゼオライトを含有した手段の試験状態を示した概略図であり、図2bは図2aの試験でのゼオライト含有手段へ流入、または当該手段から流出するエンジン排気流中の炭化水素含有量とエンジン始動時からの時間との関係を表したグラフ

【図2】



【図1】





【手続補正書】

【提出日】平成4年11月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】低炭化水素排出量エンジン排気装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素を含有するエンジン排気ガス中の炭化水素を水と二酸化炭素に略変換するエンジン排気装置において、

内部を通過する前記エンジン排気ガス中の炭化水素を吸着し、また脱着温度に到達すると前記吸着されていた炭化水素を脱着させる分子篩手段と、

前記分子篩手段の下流側に配設されており、内部を通過する前記エンジン排気ガス中の炭化水素を水および二酸化炭素へ略変換し、またライトオフ温度を有する主触媒交換手段と、

前記分子篩手段への流入前に前記エンジン排気ガスを冷却し、また前記交換手段への流入前に前記排気ガスを再度加熱する熱交換手段とを備えていることを特徴とするエンジン排気装置。

【請求項2】前記熱交換手段は、低温流入口と高温流入口を備えた向流型熱交換器であることを特徴とする請求項1記載のエンジン排気装置。

【請求項3】前記分子篩手段はゼオライトであることを特徴とする請求項1記載のエンジン排気装置。

【請求項4】前記分子篩手段は高シリカゼオライトであることを特徴とする請求項1記載のエンジン排気装置。

【請求項5】前記高シリカゼオライトは、シリカライト(silicalite)、ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12、ハイパーY(Hyper Y)、超安定化Y(ultrastabilized Y)、ベータ(Beta)、モルデン沸石、エリオナイトから成るグループから選択することを特徴とする請求項4記載のエンジン排気装置。

【請求項6】前記セラミック支持体はハニカム構造であることを特徴とする請求項1記載のエンジン排気装置。

【請求項7】前記ハニカム構造体は、ゼオライト被膜が形成された分子篩手段またはゼオライトを埋設した分子篩手段で構成されていることを特徴とする請求項6記載のエンジン排気装置。

【請求項8】前記ハニカム構造体はセラミック支持体で構成されており、当該支持体の表面にはゼオライトが結晶化されていることを特徴とする請求項6記載のエンジン排気装置。

【請求項9】前記主触媒交換手段ではさらに一酸化炭素とNOxを無害副生物に変換することを特徴とする請求項1記載のエンジン排気装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は炭化水素排出量が減少するように設計したエンジン排気装置に関するものである。特に、排気流中の汚染ガス量が極めて多いエンジン始動時の汚染問題の解決に関するものである。

【0002】

【従来の技術】炭化水素ガス、ガソリン、ディーゼル燃料等を使用する内燃装置から排出される排気ガスによって深刻な大気汚染が発生している。これら排気ガスの汚染物質には炭化水素と酸素含有化合物が含まれており、さらに酸素含有化合物には窒素酸化物(NOx)や一酸化炭素(CO)が含まれている。自動車エンジン装置のガス排出量の削減には自動車産業界としても長年取り組んでおり、1975年には触媒交換装置を備えた第1号の自動車が登場している。通常、触媒交換装置には、炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を無害な副生物である水、二酸化炭素および還元窒素種(reduced nitrogen species)へと変換する貴金属触媒が使用されている。

【0003】触媒交換装置に使用されている触媒は、一般に、周囲温度では機能せず、300℃から400℃の範囲の高温まで加熱しなければ活性化しない場合が多い。触媒の温度を上昇させるには触媒をエンジンからの高温排気ガスに接触させるのが一般的である。高温ガスに連続して接触させたり、触媒での発熱性酸化反応によって触媒は高温状態に保たれる。触媒交換装置が一酸化炭素、炭化水素あるいはNOxの50%を変換することができる温度を変換装置の「ライトオフ(light-off)温度」と称している。

【0004】従来の商業用エンジンの場合には排気ガス中に含まれる一酸化炭素および炭化水素の量は運転中よりも始動時の方が高くなっている。米国特許3,896,616に開示されているように、通常運転時でのCO量が約0.5-3容量%であるのに対し始動時は約3-10容量%にもなり、また運転時の炭化水素量が約100-750ppmであるのに対し始動時は約750-2,000ppmにもなる。本願の発明者らの実験では、特に始動時の排出レベルにおいて上記報告値よりもはるかに高い数値が検出された。このように、内燃エンジンの全排出量の多くの部分は始動時における最初の数分間に発生しているのである。残念ながら、触媒交換装置が最も必要とされるこの始動時には活性化温度まで十分に加熱されておらず機能が不十分なのである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】米国特許U.S. 3,896,616にも示されているようにエンジン始動時

の汚染問題を解決するため様々な方法が提案されている。例えば、エンジンを始動する前に触媒交換装置を電氣的に加熱する方法がある。しかしながら、この方法では費用がかさみ、また空気汚染を防止してエンジンを始動するまでの時間がかかりすぎるといった問題があった。

【0006】あるいは、エンジンを始動時の汚染物質の排出量を最小限にするためにできるだけエンジンの近傍に触媒交換装置を配設する方法が提案されている。確かに、エンジンに近接して触媒を配設すると、排気ガスとの接触により触媒の加熱温度が上昇するため短時間に作動レベルまで触媒を加熱することができる。しかしながら、車両内の空間には制限があるため、触媒交換装置内の触媒を全てエンジンの近傍に配設するのは困難である。

【0007】さらに、米国特許U. S. 3, 896, 616では、エンジン近傍、例えば排気用マニホールドの近傍に、好ましくは交換容器内に納められた状態で触媒を配設しており、当該触媒を始めに使用し、次にインライン触媒を用いてエンジン排気ガス清浄の向上を図っている。エンジン近傍に配設された初期触媒は、インライン触媒よりも極めて短時間のうちに有効作動温度まで加熱されることになっている。しかしながら、低温状態のエンジンを始動する場合、初期触媒が有効温度に達するまでの間に依然多量の汚染物質が大気中に放出されるといった問題があり、また、触媒がエンジン近傍に配設されているため過熱により触媒効率が低下するという問題もある。

【0008】空気汚染に関する一般大衆の関心が高まるにつれ、政府による排出規制も一層厳しくなっている。従って、このようなエンジン始動時における大気中への汚染物質の排出量を運転中に低減することが可能なエンジン排気装置が要望されている。

【0009】本発明は上記従来技術の問題点を鑑みなされたものであり、本発明の目的は、運転中であっても上記エンジン始動期間中に大気中に排出する炭化水素の量を大幅に減少することが可能なエンジン排気装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、炭化水素を含有するエンジン排気流中の炭化水素を水および二酸化炭素に略交換する本発明のエンジン排気装置は、前記エンジン排気流が通過する際に当該排気流から炭化水素を吸着することができると共に脱着温度に達すると吸着されていた前記炭化水素を脱着させる分子篩手段と、前記分子篩手段の下流方向に配設されており、前記エンジン排気流が通過する際に当該排気流中の炭化水素を水および二酸化炭素に略交換し、またライトオフ温度を有している主触媒交換手段と、前記分子篩手段への流入前に前記エンジン排気流を冷却し、また前記

交換手段への流入前に前記排気流を再加熱する熱交換手段とを備えていることを特徴とする。

【0011】

【作用及び効果】本発明のエンジン排出装置は上記のような構成を有しており、始動時にエンジンから排出された排気ガスは熱交換手段を経て分子篩手段に流入し、当該分子篩手段を通過する際に前記排気ガス中の炭化水素が吸着される。エンジン始動後、脱着温度まで加熱されると前記分子篩手段に吸着されていた炭化水素は脱着を開始する。脱着した炭化水素を含む排気ガス流は熱交換手段を再度通過して下流側に配設されている主触媒交換手段に流入し、当該手段において無害副生物に変換される。

【0012】前記熱交換手段は、エンジンから流入してきた高温排気ガスをいったん冷却して前記分子篩手段に流入させることにより前記分子篩手段が脱着温度まで加熱するのを遅らせる。また、当該熱交換手段は、前記分子篩手段から流出し、前記主触媒交換手段へ向かう前記排気ガスを前記主交換手段への流入前に再度加熱することにより触媒交換手段内の触媒の温度を活性温度（すなわちライトオフ温度）まで上昇させる。

【0013】本発明ではこのように触媒交換手段が活性化温度に到達するまでの間、分子篩手段で排気ガス中の炭化水素を保持する構造となっているため従来のように触媒手段をエンジン近傍に配設したり、あるいは触媒に加熱手段を設ける必要がなくなるため、始動時の汚染物質排出量が少なく、エンジンの設計上制約の少ない、低コストの排気装置を提供することができる。また、熱交換手段を分子篩手段と触媒交換手段との間に介在させているため、従来のようにエンジン近傍に触媒交換手段を配設していた構造に比べ過熱による触媒効率の低下を防止しながらも触媒を活性化温度まで加熱することが可能となる。

【0014】

【実施例】以下図面を参照しながら、本発明に係るエンジン排気装置の好適実施例を詳述する。

【0015】本発明のエンジン排気装置では、炭化水素を選択的に吸着および脱着することができる分子篩手段を用いている。当該分子篩手段の内部には、原子レベルで分子を吸着するチャンネルが形成されている。本発明では、水よりもむしろ炭化水素に優先的に吸着する分子篩を前記篩分子手段として利用するのが好ましい。

【0016】前記分子篩手段としては、高シリカゼオライトが好ましい。前記結晶ゼオライトは水和珪酸アルミニウムであり、その組成は、酸素原子で共有結合した $AlO_x$ と $SiO_y$ テトラヒドらによる理論上無限な三次元ネットワークを組成ベースにしている。材料としては、例えば米国特許4, 297, 328に開示されている $SiO_2/Al_2O_3$ のモル比が約10以上、好ましくは約70-200の範囲内にあるゼオライトが好まし

い。高シリカゼオライトを代表するものとしてはシリカライト(silicalite)、ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12、ハイパーY(Hyper Y)、超安定化Y(ultrastabilized Y)、ベータ、モルデン沸石およびエリオナイト(erionite)が挙げられる。さらには、米国特許4,297,328において実施例として作製されている高シリカゼオライトも材料に適している。

【0017】「シリカライト(silicalite)」は疎水性／親有機性特性を備えた新規な結晶シリカ組成物であり、このような特性を有しているため水よりもむしろ有機材料を選択的に吸着する。シリカライトについては米国特許4,061,724にさらに詳細に開示されている。参考のため本願明細書内で当該発明について言及する。ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12は結晶ゼオライトであり、米国特許3,702,886、英国明細書No.1,334,243(1973年10月17日発行)、米国特許3,709,979、米国特許3,832,449の各明細書に開示されている。これらの特許の開示内容および文献を本願明細書で言及する。

【0018】超安定化YはゼオライトYの一形態であり、上述の吸着剤が有している親有機性特性を備えるよう処理を施したものである。ワシントンD.C.アメリカ化学協会の「化学の発達」No.101,266-278頁(1971年)「超安定化フォージサイトの結晶構造」に超安定化Yに関する説明がある。

【0019】さらには、米国特許4,257,885にも本願発明に適した高シリカゼオライト組成物が開示されている。当該特許を参照のため本願明細書で言及する。これらゼオライトの化学組成をモル比で表すと、次のようになる。

【0020】 $0.8-3.0 \text{ M}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 10-100 \text{ SiO}_2 : 0-40 \text{ H}_2\text{O}$

また、本願明細書で説明している特性を備える上記以外のゼオライトも本発明の主旨を逸脱しない範囲で使用している。

【0021】好適な分子篩手段、すなわちゼオライトの使用形態は多数ある。例えば、ゼオライトを直接粉末あるいはマイクロベレット状に結晶化したり、あるいは予備成形したゼオライト多孔質セラミックベレットまたはビードの中に埋入したり、あるいは当該ベレットまたはビードにゼオライトの被膜を形成することも可能である。しかしながら、ベレット状のゼオライトは流動性を損なうため、多孔質支持体に成形したり、あるいは多孔質支持体と組み合わせて用いるのが好ましく、例えば、ゼオライトを多孔質構造体状に押し出し成形したり、あるいはセラミック支持体内にゼオライトを埋入したり、またはセラミック支持体の表面にゼオライト被膜を形成したり、さらにはセラミック支持体表面にゼオライト結晶を生成したりする方法がある。

【0022】米国特許U.S.3,730,910には支持体表面にゼオライトを形成する方法が開示されており、参照のため本願明細書において言及する。この形成方法によれば、シリコン酸化物、アルミニウム酸化物およびこれらの混合物から選択した無機酸化成分から成る支持体に、珪酸塩溶液あるいはゼオライト種スラリーを含むアルミン酸塩溶液から選択した溶液を塗布する。前記溶液成分と前記支持体無機酸化成分の濃度比はゼオライトを生成する割合とする。こうして生成された混合物を加熱すると支持体表面にゼオライト被膜が形成される。

【0023】さらに、米国特許4,381,255ではゼオライトパウダー、メタカオリンクレイ、近理論量の苛性溶液らを同量ずつ含有した混合物を押出成形して結合剤を用いずにゼオライト押出物を生成する方法が開示されており、当該特許も参照のため本願明細書において言及する。この押出物に含まれているクレイは結晶化し、ゼオライトには欠くことのできない凝集性粒子を形成する。

【0024】米国特許4,631,267ではゼオライト用一体形支持部材構造物の製造方法が開示されており、当該特許を参照のため本願明細書で言及する。

【0025】この製造方法は、

(a) 略均質なボディの中に(i)ゼオライトと、(ii)アルミナ先駆物質、シリカ先駆物質、チタニア先駆物質、ジルコニア先駆物質およびこれらの混合物から選択したものであり、結晶サイズが200オングストローム以下であるゼオライト用恒久結合剤先駆物質と、(iii)一時結合剤とを混合する工程と、

(b) 前記ボディを500から1000℃の範囲の温度まで加熱する工程とから構成されている。

【0026】前記工程(a)における混合ボディはハニカム上に形成するのが好ましい。また、前記恒久結合剤先駆物質としては、シリコンレジン、水和アルミナ、アルミニウム、クロロヒドレート(chlorohydrate)または加水分解したイソプロポキシド(isopropoxide)アルミニウムの懸濁液が好ましく、前記一時結合剤としてはメチルセルロースが好ましい。

【0027】セラミック基材(ceramic matrix)にゼオライトを埋入したハニカムの製造方法は米国特許4,657,880に開示されており、当該特許は参照のため本願明細書で言及する。この製造方法では、高強度セラミック材から成る略連続した第1焼結相と、前記セラミック相内にゼオライトを埋設した第2連続相を備えたゼオライト用一体形支持部材を製造している。

【0028】前記ゼオライト相は、まずゼオライトと結合剤を混合し、次にこの混合物を最大250℃まで加熱して乾燥もしくは硬化させ、乾燥または硬化した素材(mass)を径中央値が50-250ミクロンの粗粒子に加工して生成する。一方、前記一体形支持部材は、前記粗粒

子15-50重量部とセラミック支持材原料50-85重量部を混合し、次にこの混合物をハニカム状に成形し、さらに前記ハニカム状混合物を一定の温度まで加熱し、セラミックが焼結するまで十分加熱を続ける。

【0029】結合剤としては、シリコンレジン、重合フルフリルアルコール、アクリル樹脂、メチルセルローズ、ポリビニルアルコールなどが好ましい。また、セラミック材料としては、堇青石、ムライト、クレイ、タルク、チタニア、ジルコニア、ジルコニアスピネル、アルミナ、シリカ、リチウムアルミノシリケート、アルミナ-ジルコニア複合材などが好ましい。

【0030】米国特許4,637,995では、内部にゼオライトを分散させたセラミック基材で構成された一体形ゼオライト支持部材の製造方法が開示されており、当該特許も参照のため本願明細書において言及する。この製造方法での略均質なボディーは、(i)200メッシュ以上の微細な粒子状であり、堇青石、ムライト、アルファアルミナ、リチウムアルミノシリケートおよびこれらの混合物から選択したセラミック基材原料と、(ii)結晶サイズが0.2ミクロン程度であり、少なくとも40m<sup>2</sup>/gの表面積を有するゼオライトの添加物で組成されている。この混合ボディーをハニカム構造のような所望の形状に成形し、加熱処理してセラミック基材原料を焼結する。

【0031】米国特許4,800,187には一体形セラミック支持体の表面に強結合ゼオライトを結晶化する方法が開示されており、当該特許を参照のため本願明細書で言及する。この結晶化方法によれば、活性シリカが存在する中、苛性アルカリ槽でハニカム構造のセラミック支持体を処理し、シリカをゼオライト状に結晶化する。

【0032】本発明の第1の実施例では、45-75重量%のシリカと、8-45重量%のアルミナと、7-20重量%のマグネシアで略組成された酸化組成物を含む一体形セラミック支持体を、酸化ナトリウムあるいは水酸化物、アルミナ、さらに任意に活性シリカを含む水溶液を用いて一定の温度で十分な時間熱水処理し、支持体表面に所望のゼオライト結晶を生成させる。

【0033】本発明の第2の実施例では、一体形セラミック支持体に活性シリカ層を塗布し処理後の支持体重量の1-45%が塗布形成層となるようにし、さらに酸化ナトリウムあるいは水酸化物とアルミナから成る水溶液を用いて熱水処理することにより、前記活性シリカは結晶化して所望のゼオライトとなり、支持体表面にゼオライト結晶が生成される。

【0034】本発明の第3の実施例では、多孔質セラミック材で組成されており、ボディーの全重量に対して1-40重量%の重量比で活性シリカを含んだ一体形焼結ボディーを、酸化ナトリウムまたは水酸化物、さらに任意にアルミナを含む水溶液を用いて熱水処理し、ボディー

一表面に所望のゼオライトを結晶化させる。

【0035】分子篩手段内でのゼオライトの含有形状はどのような形状でもよく、1-95重量%ゼオライトを当該手段が含んでいればよい。前記変換装置には、通常の自動車用エンジン装置の始動時に変換されずに排出される炭化水素を十分に吸着できる量のゼオライトまたはその他の分子篩が含まれているのが好ましい。エンジンは大きさ、効率の点でばらつきがあるため、前記未変換炭化水素の量は、最低3.0グラムから最大9.0-10.0グラム以上までの範囲でばらつきがある。このため前記分子篩手段は最低約6グラムの炭化水素を吸着可能であることが望ましい。本発明では、分子篩単位グラムあたり約0.03グラムの炭化水素を吸着できる分子篩が用いられている。このため、一般のエンジン装置の場合、例えば分子篩手段内には少なくとも約200グラムの篩を含んでいる必要がある。

【0036】以下に説明する本発明に係るエンジン排気装置およびエンジン排気手段においては、分子篩手段はゼオライトで構成されている。しかしながら、本発明の発明の説明でゼオライトに言及しているのは発明の範囲を制限のためではない。

【0037】触媒変換装置が有効動作温度に到達するまでのエンジン始動期間中に発生し、大気中に排出されていた炭化水素排気ガスをほとんど全てが本発明で使用されている分子篩手段によって吸着および「収容」される。

【0038】前記ゼオライトは周囲温度でも炭化水素以外の二酸化炭素や空気成分など複数の種を自然に吸着してしまう。このため、ゼオライト孔がこれらの種で充填されてしまうと炭化水素を吸着することができなくなる。しかしながら、エンジンを始動すると、たとえ低温であってもゼオライト孔は空乏であるため発生した炭化水素の吸着が開始される。また、ゼオライト内を排気ガスが透過するだけで、エンジンのアイドリング中であれば吸着されてしまう他のガス種の一部は排出されてしまい、その結果、ゼオライトと優先的に吸着する炭化水素が吸着される。ゼオライトの温度が70℃に近づくと、すなわち高温排気流と接触して加熱されると、他の種は急速に脱着し始めるため炭化水素の吸着量はさらに増大する。ゼオライトの温度が約250℃に近づくと、炭化水素はゼオライトから脱着しはじめ、温度が約350℃に近づくと脱着はほとんど完了する。

【0039】本発明に係るエンジン装置および方法に使用する触媒は、少なくとも炭化水素を水と二酸化炭素に変換することが可能な触媒であり、周知のものである。例えば、プラチナとパラジウムを混合した貴金属触媒など自動車用触媒変換器に広く利用されているものである。これらの触媒は、炭化水素を酸化させるだけでなく、エンジン排気ガス中の一酸化炭素を二酸化炭素に変換することも可能である。上記以外にNO<sub>x</sub>をも無害な

副生物に変換する三方向変換器が広く使用されている。三方向変換器は、通常、プラチナおよび／またはパラジウムなどの貴金属触媒とロジウムで構成されている。本願明細書で説明している触媒変換器は、上述のような触媒と、セラミックハニカム構造体などのセラミック支持部材で構成されている。例えば、触媒は支持部材の表面に配設されていたり、あるいは周知な方法でセラミック支持部材の内部に埋設または分散されている。触媒についてはゼオライト分子篩手段との関連で説明する。

【0040】本発明においては、触媒変換器の「ライトオフ(light-off)温度」は炭化水素の変換率が50%となる温度である。自動車用触媒変換器で通常使用されている触媒のライトオフ温度は約300-400℃の範囲である。触媒のライトオフ温度以下の温度では炭化水素はゼオライトから脱着し始めるため触媒に対して直列になるようゼオライトを単純に排気装置内に配設することはできない。触媒が活性化するまで吸着した炭化水素の殆どを保持し、その後、交換のために触媒へ前記炭化水素を放出できるようゼオライトに配慮してエンジン排気装置を設計する必要がある。

【0041】上述したように、エンジン始動後、触媒の温度をできるだけ早く有効温度、すなわちライトオフ温度まで上昇させる必要がある。ゼオライトと触媒の温度は、エンジンから排出される高温排気ガスに接触することにより上昇する。本発明のエンジン排気装置にはゼオライト熱交換器が使用されており、部品それぞれが固有の機能を容易に実行できるよう触媒変換器は設計されている。

【0042】前記ゼオライトの吸着／脱着を、本発明の実施に有効であるベンタシルタイプゼオライトを用いてエンジン動力計試験で実施した。本発明で使用している分子篩の代表的なものとしては、先述した米国特許4,800,187に開示されている方法を用い現場でセルコア(CEL COR)董青石の表面に結晶化させたベンタシルタイプのゼオライトがある。ゼオライトを含有するハニカム内部に一般の自動車エンジン排気ガスを送り込み、ゼオライトへ流入する際、およびゼオライトから流出する際の排気ガス中の炭化水素含有量を測定した。この結果、エンジン始動から20秒経過するまでの間にエンジンマニホールドから排出された炭化水素の量は最大約45,000ppm(約4.5%)に達しており、エンジン始動から120秒経過後およびエンジン安定状態での炭化水素排出量は約1,500ppm(約0.15%)に達していることが確認された。ゼオライト含有ハニカムからの炭化水素分離速度が一時的に増加していることから分かるように排気ガスとの接触によりゼオライトの温度が上昇するにつれ、炭化水素はゼオライトから脱着し始める。

【0043】動力計試験の方法およびその結果を図2aおよび図2bにそれぞれ示す。図2aには、エンジン排

気ガス中の炭化水素含有物を測定するガスプローブが概略的に示されている。プローブ1はゼオライトと接触する直前のエンジン排気ガスを採取するよう配設されており、一方プローブ2はゼオライト含有ハニカムを通過した排気ガスを採取するよう配設されている。図2bは、ゼオライト含有ハニカム通過直前の排気ガス中の炭化水素含有量(プローブ1にて測定)およびハニカムを通過したばかりの排気ガス中の炭化水素含有量(プローブ2にて測定)とエンジン始動時からの経過時間との関係を表したグラフである。

【0044】図からもわかるように、エンジン始動から20秒経過するまでの間、ゼオライト通過前の排気ガス中の炭化水素含有量は常に高い値を示しており、エンジン排気ガス中の炭化水素がゼオライトによって吸着除去されたことが分かる。しかしながら、20秒経過後はゼオライトの温度が脱着温度まで上昇し、吸着されていた炭化水素がゼオライトから脱着し、この脱着した炭化水素をも排気ガスが運んでしまうためゼオライト含有ハニカム内の排気ガスの炭化水素含有量はハニカム流入前の時より若干高くなっている。約120秒を経過後は、吸着されていた炭化水素は略完全に脱着してしまい、ハニカム流出後と流入前での排気ガス中の炭化水素含有量はほとんど同じになる。また、すでに述べたように、一般の自動車エンジンから排出される炭化水素の量はエンジン始動時直後に極めて高くなるということも図2bから判る。図2bの実験例では炭化水素の排出は最初の20秒間にピークに達している。

【0045】また周知のことではあるが、吸着された炭化水素の一部は、脱着過程において炭素に分解されたり、あるいは分解及び酸化されて一酸化炭素および／または二酸化炭素となる。従って、脱着段階にゼオライトから流出してきた炭化水素を検出すると始めに吸着された炭化水素の10-15%以下の割合であった。

【0046】本発明では、排気ガス流路に熱交換器を配設してゼオライト内への流入前に高温エンジン排気ガスを冷却してゼオライトが脱着温度なるのを遅らせている、またゼオライト通過後のエンジン排気ガスは主変換器に搬送される前に再度加熱されるため主変換器内の触媒は急速にライトオフ温度まで加熱される。

【0047】図1にはエンジン近傍に配設されたオブションのライトオフ変換器が図示されている。エンジン始動期間中は、エンジンから排出された高温排気ガスは通常は不図示の排気マニホールド内を通過した後流路31を経てオブションライトオフ変換器に流入する。ライトオフ変換器内の流路32を流出した排気ガスは熱交換器内を通過中に流入路34を加熱するため冷却されてしまう。交換器での熱伝達については後で詳述する。こうして冷却されたエンジン排気ガスは流路33を介して熱交換器からゼオライトへと流入し、ゼオライトで排気ガス中の炭化水素は吸着される。ゼオライトから流路34

へ流出した排気ガスは途中外部に熱を奪われるため一層冷却された状態で再度熱交換器に流入する。こうして流入した低温排気ガスは高温エンジン排気路32から熱を受け取る。流路34から熱交換器に流入した排気ガスは暖められた状態で流路35に流出し、主変換器へと向かう。再加熱された排気ガスが主変換器に流入するため変換器の内部温度はライトオフ温度へと上昇し始める。主変換器から流出した排気ガスは流路36を通過してマフラーへと流出し、装置から大気中へと放出される。

【0048】本願では、少なくとも変換器が有効作動温度に到達したと考えられる時点を変換器がライトオフ温度に到達した時点であると称している。しかしながらこの場合の作動温度範囲は任意に策定されたものであることに注意しなくてはならない。つまり、変換器がライトオフ温度に到達する以前であっても炭化水素の変換を行うことはできるのである。従って、変換器がライトオフ温度に到達する前に炭化水素がゼオライトから脱着し、主変換器へと流出するよう装置の設計を変更することも可能である。本発明の装置をこのように変更しても、前述の実施態様の構成とほとんど同じように機能し、同等の効果が得られるため、構成上は均等であると考えられる。

【0049】この実施例における熱交換器は、ゼオライトおよび流路33、34が低温状態であっても始動期間中に最も効率良く動作するものである。このような熱交換器としては、流路34と32がそれぞれ反対側から熱交換器内に流入し反対方向へ流出するような向流型の交換器が好ましい。このような構成であるため、始めは高温であった流路32のガスもゼオライトに流入する前に冷却され、この結果ゼオライトの温度上昇速度は低下し、さらにゼオライトの吸着能力の停止および脱着開始時期も遅延することになる。特に、効率の良い向流型熱交換器を使用しているため、主変換器がライトオフ温度\*

＊になるまで脱着を遅らせることが可能である。

【0050】エンジンを連続運転していると、流路32と流路34の温度差が徐々に狭まり、その結果流路33内部の排気ガスの温度も徐々に上昇する。このためゼオライトの温度上昇速度は脱着温度方向に加速される。しかしながら、脱着温度に到達する頃には、すでに主変換器がライトオフ温度に到達している。ゼオライトから脱着した炭化水素は流路34、35を通過して主変換器までエンジン排気ガスによって搬送され、主変換器において毒性の少ないガスへと触媒処理された後に流路36を経て大気中に排出される。

【0051】前記熱交換器(図1参照)は、米国特許3,940,301に開示されているようなハニカム構造の直交循環型(cross-flow type)であってもよい。しかしながら、従来の排気管およびその接続をそのまま利用する場合は、米国特許4,306,611に開示されているようなハニカム構造のロータリー型変換器を用いてもよいし、あるいは米国特許4,041,591および4,041,592に開示されているようなハニカム構造の固定並行循環型(stationary parallel flow type)の変換器であってもよい。さらに、必要であれば、米国特許4,089,088に開示されているような変換用触媒を熱交換器内に配設し、主変換器として使用することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱交換装置を備えた本発明に係るエンジン排気装置の概略図

【図2】図2aは本発明に係るゼオライトを含有した手段の試験状態を示した概略図であり、図2bは図2aの試験でのゼオライト含有手段へ流入、または当該手段から流出するエンジン排気流中の炭化水素含有量とエンジン始動時からの時間との関係を表したグラフ

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 29/00	A	9343-4G		
F 01 N 3/24	L			
	Z A B E			
(72)発明者 ロドニー アーヴィング フロスト アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング パウダーハウス ロード 537			(72)発明者 マラナゴータ ディアマナゴータ バティ ル アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング ローワー ドライヴ 19	
(72)発明者 アーウィン モリス ラックマン アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング イースト フィフス スト リート 19			(72)発明者 ルイス スタンリー ソシャ ジュニア アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870 ペインテッド ポスト ベアタウン ロ ード 614	